

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-061289
 (43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl. C22C 1/00
 C22C 1/02
 C22C 1/02
 C22C 45/02
 // C22C 9/00
 H01F 1/00

(21)Application number : 09-252584

(71)Applicant : RES INST ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS

(22)Date of filing : 13.08.1997

(72)Inventor : MASUMOTO TAKESHI
KISHIDA NORIO

(54) GLASSY ALLOY OF NONMAGNETIC METAL FOR STRAIN GAUGE HAVING HIGH GAUGE RATE, HIGH STRENGTH AND HIGH CORROSION RESISTANCE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glassy alloy of nonmagnetic metals having high strength and high corrosion resistance and suitable for various sensor materials by using Cu, one or more among Zr, RE and Ti and one or more among Al, Mg and Ni in a specified ratio, specifying the volume of an amorphous part and imparting a specified gauge rate.

SOLUTION: The glassy alloy consists of a compsn. represented by the formula Cu100-a-b-cMaXb and a small amt. of impurities, contains ≥ 50 vol.% amorphous part and has a gauge rate of ≥ 2 , high strength and high corrosion resistance. In the formula, M is one or more elements among Zr, RE and Ti, X is one or more elements among Al, Mg and Ni, (a) is 5-65 at.%, (b) is 0.001-40 at.% and 5 at.% $\leq a+b \leq 70$ at.%. The alloy is obtd. by rapidly cooling a molten alloy having the above-mentioned compsn. at $1-10^{\circ}$ C/sec rate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2004
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-61289

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl. [®]	識別記号	F I
C 22 C 1/00		C 22 C 1/00
1/02	501	1/02
	503	
45/02		45/02
// C 22 C 9/00		9/00

審査請求 未請求 請求項の数12 頁面 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-252584

(22)出願日 平成9年(1997)8月13日

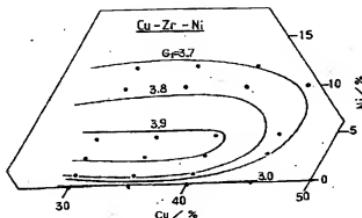
(71)出願人 000173795
 財団法人電気磁気材料研究所
 宮城県仙台市太白区八木山南2丁目1-1
 (72)発明者 増本 健
 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22
 (72)発明者 岸田 紀雄
 宮城県仙台市青葉区中江2丁目11-8

(54)【発明の名称】 ゲージ率が大きく高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金およびその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 少なくとも体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を保有させたストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金の提供。

【解決手段】 一般式 $Cu_{1-a-b}M_xX_b$ (M はZr, RE, Tiのうち一種または2種以上の元素, X はAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比 a , b は、原子%で $5 \leq a \leq 65$, $0, 0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ、 $5 \leq a + b \leq 70$ である) の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有する、ストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素, XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金。

【請求項2】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b Q_c$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金。

【請求項3】 請求項2の一般式Cu

$_{100-a-b} M_x X_b Q_c$ において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金。

【請求項4】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項5】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b Q_c$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷することにより、

体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項6】 請求項2の一般式Cu

$_{100-a-b} M_x X_b Q_c$ において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項7】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷した後、 500 °C以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項8】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b$ Q_c (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Hg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷した後、 500 °C以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項9】 請求項1の一般式Cu

$_{100-a-b} M_x X_b Q_c$ において、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^6$ °C/secの速度で急冷した後、 500 °C以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーナージ用非磁性金属ガラス合金の製造法。

【請求項10】 一般式 $Cu_{100-a-b} M_x X_b$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率

3

で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーンゲージ。

【請求項11】 一般式 $Cu_{1-a-b-c}M_xX_yQ_z$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーンゲージ。

【請求項12】 請求項1の一般式Cu

$1-a-b-c-M_xX_yQ_z$ において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーンゲージ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般式Cu

$1-a-b-c-M_xX_yQ_z$ (MはZr (ジルコニウム)、RE (希土類元素)、Ti (チタン)のうち1種または2種以上の元素、XはAl (アルミニウム)、Mg (マグネシウム)、Ni (ニッケル)のうち1種または2種以上の元素、QはFe (鉄)、Co (コバルト)、V (バニジウム)、Nb (ニオブ)、Ta (タングタル)、Cr (クロム)、Mo (モリブデン)、W (タングステン)、Mn (マンガン)、Au (金)、Ag (銀)、Re (レニウム)、白金族元素、Zn (亜鉛)、Cd (カドミウム)、Ga (ガリウム)、In (インジウム)、Ge (ゲルマニウム)、Sn (錫)、Sb (アンチモン)、S (珪素)、B (硼素)のうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、この溶融合金を $1 \sim 100^{\circ}C$ / sec の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金およびその製造法ならびに線材、箔材および薄膜よりなるストレーンゲージに関する。

【0002】

【從来の技術】 従来、代表的な非磁性のストレーンゲージ材料としては、Cu-Ni合金やNi-Cr-Al, Fe合金などがある。しかしながら、前者においては抵抗温度係数TCRが極めて小さい特長を有する反面、ゲージ率が小さく、また対鋼熱電力Emfが大きく強度が低いため、高感度・高安定性ストレーンゲージ材料としては使用できない。また、後者は抵抗温度係数が小さい反面、耐酸化性に劣り、しかもからり複雑な加工法で作製しなければならない(特開平5-214493)など多くの問題があった。また、これらの材料は、ゲージ特性にバラツキが数%あり、製品の互換性に対して大きな問題があった。このように、上記公知の材料には一長一短があり、高いゲージ率とバラツキの少ないゲージ特性を具備した新規な材料の要望がなされていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの非磁性ストレーンゲージ材料は、組成や熱処理によってそのゲージ特性を制御しているが、近年益々進歩するマイクロ化した精密機器、例えば圧力変換器やロードセルあるいはロットの接触センサなどには、より高感度で良好な安定性が求められるために、かなり複雑な方法で加工を行い、さらに多段の熱処理を施すなどして特性を得ている。しかも、使用環境の多様化に伴い広い温度範囲でそれらの特性の実現が要求されている。

【0004】 ストレーンゲージ材料に具備すべき条件としては、

1. 一定の歪に対する抵抗の変化の割合すなわち感度が大きいこと。
2. 歪による抵抗変化が直線的であること。
3. 比電気抵抗が大きく、経年変化が小さいこと。
4. 比電気抵抗の温度係数が広い温度範囲で小さいこと。
5. 比電気抵抗の温度係数が温度サイクルに対して再現性があること。
6. 対鋼熱起電力が小さいこと。
7. 疲労強度が大きいこと。
8. 加工性が良好なこと。
9. ロット間にバラツキが少ないとこと。
10. 安価なこと、

などが挙げられる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、上記課題の解決を図ることを目的として、種々実験と研究を重ねた結果、本質的に非磁性のCu基合金を溶融状態から急冷して、少なくとも体積率で50%の非晶質を含み、 $100^{\circ}C$ 以上の過冷却液体領域を有する合金とした場合に、ガラス化温度以下の広い温度領域で、ストレーンゲージ材料として必要な、ゲージ率が2以上で、高

50

強度で高耐食性を有することを見出すに至り、この発明を完成したものである。

〔0006〕本発明は、一般式 $Cu_{100-a-b}$ - $M_x X_y$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $5 \leq b \leq 40$ で、且つ $10 \leq a+b \leq 70$ である)の組成、また一般式Cu

$_{100-a-b-c} M_x X_y Q_z$ (QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素)において組成比a, b, cが原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ の組成、さらにはX元素からAlを除いた組成および少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、 $100^\circ C$ 以上の過冷却液体領域を有し、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレインゲージ用非磁性金属ガラス合金およびその製造法ならびに線材、箔材および薄膜によりなるストレインゲージ材料を得ることを要旨とする。

〔0007〕本発明のストレインゲージ用Cu基合金は、上記組成を有する合金浴溶を液体急冷法によって急速に凝固することにより得られる。これには水焼入れ法、低圧あるいは高圧铸造法、高圧押出し法、单ロール法、双ロール法、回転液体中転送法などが有効に用いられ、 $1 \sim 10^\circ C / sec$ 程度、望ましくは $1 \sim 10^\circ C / sec$ の冷却速度で冷却した薄帶ないしは線状あるいは板状製品において、少なくとも体積率で50%以上、望ましくは80%以上の非晶質化が可能である。

〔0008〕上記方法により金属ガラス材料を製造するには、例えば薄帯材料の場合、図1(a)に示す单ロール法で説明すると、石英製ノズル管2の孔3を通して、約200~8000 rpmの速度で回転している鋼あるいは銅製のロール1に高周波炉5で溶解した溶浴4を噴出させる。これにより、幅0.5~500mm、厚さ1~500μmの薄帯材料6を得ることができる。

〔0009〕また、図1(b)に示す低圧金型铸造法で説明すると、数μmの石英膜9で一端封じた石英アンブル8に原料を充填し、真空中10で高周波炉5'により溶解し、アンブルを金型7の直上に下げ、吹出し用アルゴンガス11によって溶浴4'を石英膜9を破って噴出铸造し、充填用アルゴンガスを導入する。これにより厚さ0.5~10mm、幅100mm、長さ100mmの板状材料13を得ることができる。金型の形状は目的に応じ、前記平板状の他に棒状、球状あるいは角形状などが有効に用いられる。

〔0010〕また、上記方法によらず、高圧铸造法で大型の铸物を、スパッタリング法で薄膜を、高圧ガス噴霧

法などのアトマイズ法やスプレー法により急冷粉末を得ることができる。急冷Cu基合金の非晶質状態は、X線回折像におけるハローパターンの認識、あるいは示差走査熱量計において結晶化温度を示す急激な発熱ピークの確認などにより決定される。なお、薄帶の180°曲げ試験も有効に用いられる。

〔0011〕本発明の特徴とする所は、次の通りである。第1発明は、一般式 $Cu_{100-a-b-c} M_x X_y$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレインゲージ用非磁性金属ガラス合金に関するものである。

〔0012〕第2発明は、一般式Cu $_{100-a-b-c} M_x X_y Q_z$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレインゲージ用非磁性金属ガラス合金に関するものである。

〔0013〕第3発明は、請求項2の一般式Cu $_{100-a-b-c} M_x X_y Q_z$ において、X元素からAlを除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレインゲージ用非磁性金属ガラス合金に関するものである。

〔0014〕第4発明は、一般式Cu $_{100-a-b-c} M_x X_y$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ C / sec$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレインゲージ用非磁性金属ガラス合金に関するものである。

〔0015〕第5発明は、一般式Cu $_{100-a-b-c} M_x X_y Q_z$ (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg,

Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の製造法に関するものである。

【0016】第6発明は、請求項2の一般式Cu

M_aX_bQ_cにおいて、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C/sec}$ の速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の製造法に関するものである。

【0017】第7発明は、一般式Cu

M_aX_bQ_c (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C/sec}$ の速度で急冷した後、 500°C 以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の製造法に関するものである。

【0018】第8発明は、一般式Cu

M_aX_bQ_c (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C/sec}$ の速度で急冷した後、 500°C 以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の製造法に関するものである。

【0019】第9発明は、請求項1の一般式Cu

M_aX_bQ_cにおいて、X元素から

A1を除いた組成と少量の不純物とからなる溶融合金を $1 \sim 10^\circ\text{C/sec}$ の速度で急冷した後、 500°C 以下の任意の温度で焼純を行うことにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の製造法に関するものである。

【0020】第10発明は、一般式Cu

M_aX_bQ_c (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, bは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ で、且つ $5 \leq a+b \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーニング用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーニングに関するものである。

【0021】第11発明は、一般式Cu

M_aX_bQ_c (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素、XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素、QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素であり、またその組成比a, b, cは、原子%で $5 \leq a \leq 65$ 、 $0.001 \leq b \leq 40$ 、 $0.001 \leq c \leq 10$ で、且つ $5 \leq a+b+c \leq 70$ である)の組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有することを特徴とするストレーニング用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーニングに関するものである。

【0022】第12発明は、請求項1の一般式Cu

M_aX_bQ_cにおいて、X元素からA1を除いた組成と少量の不純物とからなり、体積率で50%以上の非晶質を含み、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーニング用非磁性金属ガラス合金の線材、箔材および薄膜よりなるストレーニングに関するものである。

【0023】【作用】本発明ストレーニング用Cu基金属ガラス合金は、過飽和な固溶体であるにも拘らず、通常バルク合金に用いられる铸造、鍛造、圧延、などの加工行程を全て省略し、溶湯から直接箔材、棒状、板状あるいは長尺の薄帯が製造できるため、製品の精度が高く製造法の低コスト化を図れる特長を有する。

【0024】さらに、本発明ストレーニング用金属ガラス合金はガラス化温度から結晶化温度に至る温度領域すなわち過冷却液体領域が 100°C 以上のように極めて広く、ガラス化状態において合金が極端な軟化を示す

ため、この現象を利用した複雑形状のプレス、引抜き、圧延など任意形状の加工ができる大きな特徴も有する。

【0025】本発明のCu基合金において、ストレーンゲージ材料として必要な成分中、M_x元素すなわちZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素を5%以上6.5%以下、X_x元素すなわちAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素を0.001%以上4.0%以下、Q_x元素すなわちFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re、白金族元素Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si、Bのうち1種または2種以上の元素を0.001原子%以上1.0原子%以下で且a+b+cを5%以上7.0%以下の範囲に限定したのは、この範囲内では前記液体急速冷法により、非晶質または少なくとも体積率で5.0%の非晶質とナノオーダーの微細結晶粒を含む構造とすれば、ゲージ率が2以上で高強度で耐食性の合金が得られるが、いずれもその範囲から外れると結晶化温度が低下するか上昇するため非晶質化し難くなり、前記液体急速冷法を利用した工学的な急速手段では少くとも体積率で5.0%の非晶質を有する合金を得ることができなく、かつ高強度性が失われるからである。また、特にM元素すなわちZr、希土類、TiおよびX元素すなわちAl, Mg, Niにおいてはストレーンゲージ材料の実用値とされるゲージ率2以上の値が得られなくなるからである。

【0026】また、Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re、白金族元素、Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち少なくとも1種または2種以上の合計0.001~1.0%の範囲に限定したのは、その範囲を外れると上述の理由に加えて、Fe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mnは強度の低下、Au, Ag, Re、白金族元素は耐食性の低下、Zn, Cd, Ga, In,

Ge, Sn, Sb, Si, Bは急冷後の成形加工性の低下を来すからである。なお、希土類元素(Re)はSc, Yおよびランタン元素からなるが、その効果は均等であり、また、白金族元素はRu, Rh, Pd, Os, Ir, Ptからなるが、その効果も均等である。

【0027】次に、溶融合金の冷却速度を1~10°·C/secと限定したのは、1°·C/sec未満では非晶質あるいは少なくとも体積率で50%の非晶質を含む構造が得られなくなり、10°·C/secを超えると安定した形状の製品が得られなくなるからである。

【0028】また、急冷後の焼純温度を500°C以下に限定したのは、この温度を越えると結晶の割合が多くなりゲージ率が2以上の値が得られなくなり、強度も大幅に低下するからである。

【0029】以下、実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【実施例】

実施例 1

表1に示す合金番号2の成分組成を有する原料を予めア

ーク溶解して1つの合金とし、細かく碎いて小片としたものを、図1(a)に示すノズル径0.5mmを有する石英管2に装入し、高周波5で溶解した後その石英管を、4000rpmで回転する直径200mmの銅製ロール1直上に設置し、溶湯4をアルゴンガスによって加圧し、ノズル孔3から噴出させてロール表面と5x10°·C/secの速度で接触急冷させ、幅2mm、厚さ2.0μmの薄帯状金属ガラスストレーンゲージ材料6を得た。この薄帯はX線回折によって明瞭なハローパターンを示し、非晶質であることが確認され、また、示差走査熱量計測定の発熱ピークにより結晶化温度Txも確かめ、表2に示した。

【0030】

【表1】

合金番号	組成(%) (残部 Cu)		
	M	X	Q
1	63Zr	3Al	-
2	63Zr	3Ni	-
3	60Zr	15Al, 8Ni	2Co
4	55Zr	10Ni, 10Mg	-
5	45La	25Al	-
6	55La	25Al, 10Ni	-
7	55La	25Al, 5Ni	5Co
8	55La	25Al, 5Mg	-
9	50Ti	10Ni	-
10	50Ti	10Al, 10Ni	-
11	50Ti	5Al, 10Ni	2Fe
12	50Ti	5Al, 10Mg	-
13	60Zr	15Al, 8Ni	1V, 1Nb
14	60Zr	15Al, 8Ni	1Mo, 1W
15	60Zr	15Al, 8Mg	1Ce, 1Gd
16	55La	25Al, 5Ni	1Ta, 1Cr
17	55La	25Al, 5Ni	1Mn, 1Y
18	55La	25Al, 5Mg	1Au, 1Ag
19	50Ti	5Al, 10Ni	1Co, 1Fe
20	50Ti	5Al, 10Ni	1V, 1W
21	50Ti	5Al, 10Mg	1Re, 1Rh
22	60Zr	15Al, 8Ni	1V, 0.5Ga, 0.5In
23	55La	25Al, 5Ni	1Nb, 0.5Ge, 0.5Sn
24	60Zr	15Al, 8Ni	1Ta, 0.4Ce, 0.3Re, 0.3Zn
25	55La	25Al, 5Ni	1Cr, 0.4Dy, 0.3Pd, 0.3Sb
比較合金	-	43Ni	-
比較合金	-	73Ni, 7Al	20Cr

合金 番号	ゲージ率	比電気抵抗	抵抗の温度 係数 ($10^{-6} \text{V}/\text{C}$)	対鋼熱 起電力 ($10^{-6} \text{V}/\text{C}$)	弾性率 (kg/mm^2)	対亜直 線性	組織	結晶化 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
1	3.8	160	-1.5	0.5	150	◎	非	400
2	3.9	163	-1.8	0.4	152	◎	非	400
3	4.1	165	-2.5	0.6	155	◎	非	480
4	4.0	170	-2.5	0.9	158	◎	非	470
5	3.5	160	-5.5	1.1	122	◎	非	240
6	3.6	158	-5.0	1.1	125	◎	非	250
7	3.9	166	-5.2	1.2	130	◎	非	260
8	3.8	162	-5.1	1.2	130	◎	非	265
9	3.7	165	-6.5	1.6	145	◎	非	400
10	3.8	165	-6.2	1.8	148	◎	非	410
11	3.9	170	-7.0	1.9	150	◎	非	400
12	3.7	166	-7.2	1.7	152	◎	非	390
13	3.9	168	-2.5	1.0	155	◎	非	470
14	4.0	170	-2.8	1.1	160	◎	非	480
15	4.1	175	-3.5	1.2	160	◎	非	490
16	4.0	170	-5.6	1.3	135	◎	非	250
17	4.2	175	-5.5	1.5	135	◎	非	250
18	3.7	165	-5.8	1.2	140	◎	非	255
19	3.7	166	-6.6	1.8	145	◎	非	400
20	3.8	168	-7.1	1.9	147	◎	非	490
21	3.9	170	-7.3	2.0	149	◎	非	390
22	4.0	172	-2.0	1.0	155	◎	非	470
23	4.0	175	-5.5	1.5	133	◎	非	470
24	4.4	175	-2.5	1.6	156	◎	非	260
25	4.4	170	-6.5	1.8	139	◎	非	260
比較合金	2.1	48	±20	-43.0	25	○	結	-
比較合金	2.4	133	±10	-3.0	55	△	結	-

非：非晶質、結：結晶質

【0032】実施例 2

表1に示す合金番号3の成分組成を有する原料を予めアーチ溶解して1つの合金となし、細かく砕いて微小片としたものを、図1 (b) に示す薄い石英膜を貼り付けた、ノズル径8mm9を有する内径20mmの石英アンプル8に装入し、真空中(10)の高周波5で溶解した後、その溶浴の入ったアンプルの内部を平板状に加工した銅製金型7直上に設置し、溶浴4'を吹き出し用アルゴンガス11によって加圧してノズル孔の石英膜を破って金型に注入し、同時に充填用アルゴンガス12を注入し冷却を促進させ、厚さ5mm、幅100mm、高さ

100mmの板状金属ガラストレーンゲージ材料13を得た。この板材はX線回折によって明瞭なハローパターンを示し、非晶質であることが確認され、また、示差走査熱量計測定の発熱ピークにより結晶化温度Txも確認された。この結晶化温度は実施例1で述べる薄帯の場合と同じ値であり、他の組成に対する諸特性とともに表2に示してある。

【0033】実施例 3

実施例1と同様にして得られたCu-Zr-Ni系金属ガラスの供試薄帯から長さ1000mmのものを切り出し、室温におけるゲージ率、Gfをラックピニオン式電

気抵抗 - 垂直測定装置により測定し、その結果を図2に示す。図から明らかなように、 G_f は2元合金で3.0%のように高く、3元合金とすることによってさらに上昇し、Cu 3.0~4.0%、Ni 3~5%で囲まれる組成範囲では G_f は3.9という極めて高い値を示すことがわかる。

【0034】実施例 4

実施例1と同様にして得られた、(Cu_{3.5}Zr_{0.5})_{100-x}M_x (M=Ni, Al, Ti, Si, X=0~10) 系金属ガラス薄帯から長さ1000mmのものを切り出し、ゲージ率、 G_f の添加元素濃度依存性を測定し、その結果を図3に示す。図から明らかなように、 G_f はいずれの添加元素によっても、添加量とともに上昇するが、添加元素の種類によって上昇の傾向が異なることがわかる。

【0035】実施例 5

実施例1と同様にして得られた、(Cu_{3.5}Zr_{0.5})_{100-x}M_x (M=Ni, X=3; M=Al, X=3; M=Si, X=5) 系金属ガラスの供試薄帯から長さ1000mmのものを切り出し、ゲージ率、 G_f に対する熱処理温度の影響を調べるために、ガラス遷移温度 T_g 以下の任意の温度で各30分焼純した試料について測定を行い、その結果を図4に示す。図から明らかなように、 G_f は T_g 以下であれば熱処理温度によらず高い値を示し、広い温度範囲で安定な特性が得られることがわかる。

【0036】実施例 6

実施例1と同様にして得られたCu基の金属ガラス供試薄帯のうち、Cu_{3.5}Zr_{0.5}を基礎とし、AlおよびNiを変化させた場合のゲージ率、 G_f と抵抗の温度係数 TCR と添加元素量との関係を図5に示す。図から明らかなように、 G_f は添加元素量が4.0%以下では2.0%以上の高い値を示し、 TCR は 2.0×10^{-6} 以下のように非常に小さいことがわかる。

【0037】実施例 7

実施例1と同様にして得られた、Cu基の金属ガラス供試薄帯のうち、Cu_{3.5}Zr_{0.5}Al_{0.5}Ni_{0.5}を基礎(A)とし、各種の元素Qを変化させた場合のゲージ率、 G_f と抵抗温度係数 TCR と添加元素量との関係を図6~図9に示す。図から明らかなように、添加元素量が

1.0%以下では G_f は2.0以上の高い値を示し、 TCR は 2.0×10^{-6} 以下のように小さい値を示すことがわかる。

【0038】実施例 8

実施例1と同様にして得られた表1の供試薄帯から長さ2.0~1000mmのものを切り出し、比電気抵抗およびその温度係数を4端子法により、対鋼熱起電力を電位差計法により、弾性限をインストロン型引張試験機により、結晶化温度を示差走査熱量計により測定し、その結果を表2に示した。表に示すように、本発明合金のゲージ率は4.0%前後で、比電気抵抗は $1.60 \times 10^{-7} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ のようないずれも極めて高い値を示し、一方で、抵抗の温度係数は $-1.5 \sim -7.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ のようによく、対鋼熱起電力も $0.4 \sim 2.0 \times 10^{-14} \text{ V/V} / ^\circ\text{C}$ のようによく、弾性限は $1.20 \sim 1.60 \text{ kg/mm}^2$ のようによく、ゲージ率は歪に対する直線的な変化を取ることができる。

他方、既存の非磁性の比較合金を見ると、抵抗の温度係数は小さいが、ゲージ率は本発明合金の半分の値であり、比電気抵抗が低く、対鋼熱起電力は極めて大きい。さらに弾性限が低いために、歪に対するゲージ率の直線性が極めて悪くなることが明らかにされており、これらの合金と比較すると、本発明合金は大きいゲージ率と優れた電気抵抗あるいは機械的強度特性を同時に満足する極めて有用なストレングージ用非磁性金属ガラス合金であることがわかる。

【0039】実施例 9

実施例2と同様にして得られた合金番号2の板状金属ガラス合金を熱間圧延と熱処理の工程を経て厚さ5μmの箔材を作製した。この時の加工率は9.9%であった。次に、得られた箔材に対して、真空中200~400°Cの各種温度で30分加熱後、室温まで炉中冷却の処理を施して厚さ5μmの樹脂に接着した後、グリッド状のゲージパターンに加工した箔材よりなるストレングージを試作し、既存材料と比較した。その結果は表3に示す通りで、既存のゲージ材料より優れた特性を示すことがわかる。

【0040】

【表3】

	ゲージ率	弾性限を有する質量(X)	使用可能温度範囲($G_f/G_{f0}=0.03X$)(°C)	Geの影響による変化(500a)(%)
合金番号2	3.9	0.5	<400	~0
比較合金	2.1	0.2	RT~200	-0.03

【0041】実施例10

実施例2と同様にして得られた合金番号3の板状金属ガラス合金を熱間圧延と熱処理の工程を経て厚さ50μmの箔材を作製した。この時の加工率は9.9%であった。次に、得られた箔材に対して、真空中で200~400°Cの各種温度で30分加熱後、室温まで炉中冷却の処理を施して厚さ50μmのバルクゲージを試作し、既存の材料と比較した。その結果は表4に示す通りで、既存のゲージ材料より優れた特性を示すことがわかる。

【0042】

【表4】

	ゲージ率	非直線性(最大)	圧力ヒステリシス(最大)	許容温度範囲(°C)
合金番号3	4.1	0.2	0.2	<400
比較合金	2.4	1.5	2.0	-10~50

【0043】

【発明の効果】本発明のCu基金属ガラス合金は、Cu, M (MはZr, RE, Tiのうち1種または2種以上の元素), X (XはAl, Mg, Niのうち1種または2種以上の元素)およびQ (QはFe, Co, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Au, Ag, Re, 白金族元素, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Sb, Si, Bのうち1種または2種以上の元素)を所定の範囲で任意に組み合わせることによって、溶融状態から1~10°C/s/secの速度で急冷することにより、体積率で50%以上の非晶質を含み、100°C以上の過冷却液体領域を有し、ゲージ率が2以上で、高強度で高耐食性を有するストレーンゲージ用非磁性金属ガラス合金を得ることを目的とし、これらの特性を同時に保有する新規な合金を提供するもので、各種のセンサ材料として好適である。さらにゲージ特性の他にガラス遷移温度が高いことから、耐熱性を要求される分野にも本発明合金は極めて有用である。なお、本発明合金は、溶湯から瞬時に製品とされるため、製造コストが低いという利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a), (b)は、液体急冷法の概略図である。

【図2】図2は、Cu-Zr-Ni系金属ガラスのゲ

ジ率Gfと組成との関係を示す特性図である。

【図3】図3は、(Cu_{0.8}Zr_{0.15})_{1-x}M_x (M=Ni, Al, Ti, Si, X=0~10)系金属ガラスのゲージ率Gfと添加元素量との関係を示す特性図である。

【図4】図4は、(Cu_{0.8}Zr_{0.15})_{1-x}M_x (M=Ni, X=3; M=Al, X=3; M=Si, X=5)系金属ガラスのゲージ率Gfの熱処理温度の影響を示す特性図である。

【図5】図5は、Cu_{0.8}Zr_{0.15}を基礎とし、AlおよびNiを変化させた場合のゲージ率Gfおよび抵抗の温度係数TCRと添加元素量との関係を示す特性図である。

40 【図6】図6は、Cu_{0.7}Zr_{0.15}Al_{1.0}Ni_{0.1}を基礎(A)とし、Fe, Co, MnあるいはV, Nb, Taを変化させた場合のゲージ率Gfおよび抵抗温度係数TCRと添加元素量との関係を示す特性図である。

【図7】図7は、Cu_{0.7}Zr_{0.15}Al_{1.0}Ni_{0.1}を基礎(A)とし、Cr, Mo, WあるいはAu, Ag, Reを変化させた場合のゲージ率Gfおよび抵抗温度係数TCRと添加元素量との関係を示す特性図である。

【図8】図8は、Cu_{0.7}Zr_{0.15}Al_{1.0}Ni_{0.1}を基礎(A)とし、Pt, Pd, OsあるいはZn, Cd, Gaを変化させた場合のゲージ率Gfおよび抵抗温

19

度係数 T_{CR} と添加元素量との関係を示す特性図である。

【図9】図9は、 $Cu_{27}Zr_{33}Al_{10}Ni_{10}$ を基盤(A)とし、In, Ge, SnあるいはSb, Si, Bを変化させた場合のゲージ率 G_f および抵抗温度係数 T_{CR} と添加元素量との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

1 銅ロール

2 石英管

3 小孔

*4, 4' 溶融合金

5, 5' 高周波誘導炉

6 急冷金属ガラス薄帯

7 銅製金型

8 石英アンブル

9 石英膜付き小孔

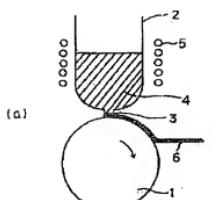
10 真空引き

11 吹き出し用アルゴンガス

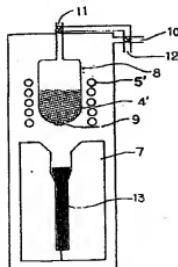
12 充填用アルゴンガス

*10 13 急冷金属ガラス板、棒

【図1】

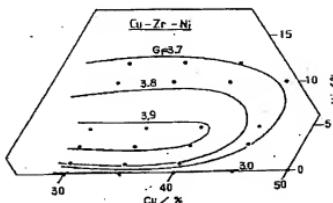


(a)

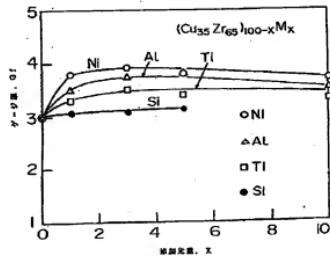


(b)

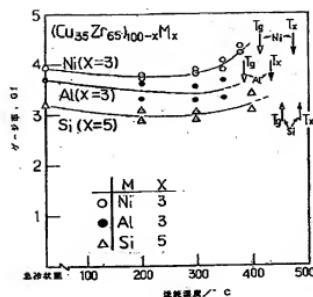
【図2】



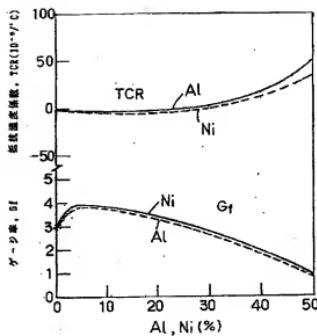
【図3】



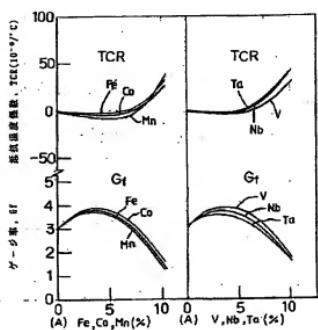
【図4】



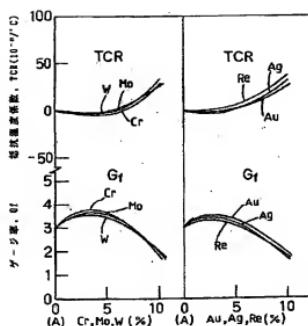
【図5】



【図6】



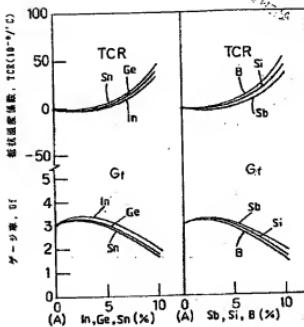
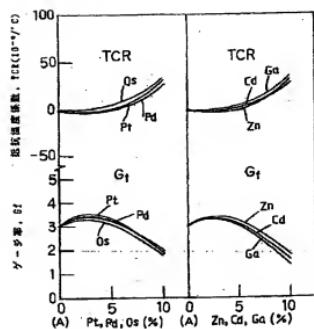
【図7】



(13)

【図9】

【図8】



フロントページの続き

(51)Int.CI.⁶
H 0 1 F 1/00

識別記号

F I
H 0 1 F 1/00

B